

## HEAT TREATING METHOD AND DEVICE OF SILICON SINGLE CRYSTAL AND PRODUCTION DEVICE THEREOF

Patent Number: JP3093700  
Publication date: 1991-04-18  
Inventor(s): SAKON TADASHI; others: 04  
Applicant(s): NIPPON STEEL CORP  
Requested Patent: ☐ JP3093700  
Application Number: JP19890227534 19890904  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C30B33/02; C30B29/06  
EC Classification:  
Equivalents: JP6033236B

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain a Si single crystal having excellent pressure resistant characteristics of oxidized membrane by retaining Si single crystal grown by Czochralski(CZ) method at prescribed temperature for prescribed time in vacuum or inert gas and then gradually cooling the single crystal to a specific temperature.

**CONSTITUTION:** A Si single crystal (CZ Si single crystal) grown by Czochralski(CZ) method and hung in a chamber 13 is subjected to heat treatment by high frequency coil 18 as follows: The CZ Si single crystal is retained at 1300-1400 deg.C for 10min and then temperature of the single crystal is lowered at a cooling rate of  $\leq 1.7$  deg.C/min between the above-mentioned temperature and 1200 deg.C. Thereby Si single crystal having excellent pressure resistance of oxidized membrane and hardly causing oxidation induction laminate flaw (OSF) can be obtained. Desired heat history can be readily applied to the CZ Si single crystal by using the heat treatment device. Therefore, either one or both of oxidized membrane characteristics or OSF occurrence characteristics of CZ Si single crystal having been produced by a conventional method can be improved.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-93700

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月18日

C 30 B 33/02  
29/067158-4G  
7158-4G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑮ 発明の名称 シリコン単結晶の熱処理方法および装置ならびに製造装置

⑯ 特 願 平1-227534

⑰ 出 願 平1(1989)9月4日

⑱ 発 明 者 佐 近 正 山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会社光製鐵所内

⑱ 発 明 者 日 月 應 治 山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会社光製鐵所内

⑱ 発 明 者 篠 山 誠 二 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社第1技術研究所内

⑱ 発 明 者 高 尾 滋 良 山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会社光製鐵所内

⑲ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 八田 幹雄 外1名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

シリコン単結晶の熱処理方法および  
装置ならびに製造装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶を、真空または不活性ガス中にて1300℃以上1400℃以下の温度に10分間以上保持し、続いてその温度から1200℃までの間を1.7℃/分以下の冷却速度で降温することを特徴とするシリコン単結晶の熱処理方法。

(2) チョクラルスキー法により製造されたシリコン単結晶を懸垂保持する機構と該単結晶の周囲に配置された加熱手段とを備え、かつ、該加熱手段および該単結晶のどちらか一方または両方を上下動させる機構と鉛直線を軸として該単結晶を回転させる機構とを備えたことを特徴とするシリコン単結晶の熱処理装置。

(3) 原料を加熱溶融する坩堝と、該坩堝内の融液からシリコン単結晶を引き上げる手段とを備え

たチョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造装置において、該引き上げられた単結晶の周囲に配置された加熱手段を備えたことを特徴とするシリコン単結晶の製造装置。

⑳ 発明の詳細な説明  
㉑ 考案の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、酸化膜耐圧特性に優れ、かつ酸化誘起積層欠陥(以下OSFという)の発生し難いシリコン単結晶を得るための熱処理方法および装置、らびにそのような単結晶の製造装置に関する。

## 〔従来の技術〕

従来、ICやLSIなどのデバイス製造用シリコン単結晶の育成に関して種々の方法が知られている。なかでも、石英坩堝中のシリコン融液に漬けた種結晶を引き上げることにより単結晶棒を育成させるチョクラルスキー法は、①同法で製造されたシリコンウェハ(以下、CZウェハという)が繰り返し熱処理を受けても反り難い、②イントリンジック・ゲッタリング作用があるためにデバイス製造プロセスからの重合金属汚染に対して抵

抗力がある、などの理由により工業的に広く利用されている。CZウェハにおける上記2つの長所はいずれも結晶中に含まれる酸素に起因している。しかし、この酸素は一方で、熱処理誘起結晶欠陥の原因となる。結晶欠陥がデバイスの能動領域に現われるとデバイス特性が著しく劣化するため、その低減方法が模索されてきた。とりわけ、酸化プロセスで発生するOSFは、酸化熱処理がLSI製造プロセスでは必須であるため極めて重要な問題であり、デバイス用シリコン単結晶にはOSFの発生し難いという特性が必須となっている。また、近年、MOSデバイス集積度の増大にともないゲート酸化膜の信頼性向上が強く望まれるところとなり、酸化膜耐圧はその信頼性を決定する重要な材料特性の1つであるため、CZウェハには、優れた酸化膜耐圧特性も求められている。

チョクラスキー法により育成されたシリコン単結晶（以下、CZシリコン単結晶という）のOSF発生挙動が結晶成長条件に影響されることは広く知られており、従来は結晶引き速度を、1.

3mm/min程度以上にすることでOSFの発生し難いシリコン単結晶を製造している（例えば、星金治ら「NIKKEI MICRODEVICES 1986年7月号」、p87～108）。本発明者らの知見によれば、結晶引き上げ速度を大きくするほどOSFが発生し難くなる傾向にある。しかし、上述したような結晶引き上げ速度でCZシリコン単結晶を育成した場合、該単結晶の酸化膜耐圧特性は、後述する実施例に見られるように、満足すべきレベルにはならない。本発明者らの知見によれば、結晶引き上げ速度を大きくするほど酸化膜耐圧特性は低下する傾向にある。すなわち、このような相反する傾向が見られるゆえに、酸化膜耐圧特性に優れ、かつOSFの発生し難いシリコン単結晶を製造することは従来の製造技術では困難であった。

OSFの発生し難いシリコン単結晶を製造する方法としては、例えば特開昭55-127024号公報に示されているように微量の酸素を含むAr雰囲気中でシリコンウェハを熱処理する方法がある。酸化膜耐圧特性の優れたシリコン単結晶を製造する

方法としては、1000～1150℃の高温でシリコンウェハを犠牲酸化する方法が知られている（例えば、山部 紀久夫「薄いシリコン酸化膜（第22回 半導体専門講習会予行集 於 山形）」1984年8月、p81～92）。いずれもシリコンウェハの熱処理によって該ウェハの材料特性を改善する試みである。CZシリコンウェハを、例えば1150℃程度あるいはそれ以上の温度で熱処理すると、CZシリコン単結晶に特有な過飽和固溶酸素の外方向拡散により、該ウェハ表面にはデューデッド・ゾーン（以下DZという）と呼ばれる、固溶酸素濃度の低い表面無欠陥層が生成する。後述するように、上記方法による材料特性の改善は該DZの形成に基づくものであるが、電子デバイスの製造プロセスは各メーカーにより異なるため、あらかじめDZを形成するこのような方法は時には利用し難いことがあり、全面的な肯定的評価を与えられてはいない。特に、CZシリコン単結晶製造業者にとっては、従来法を利用することは種々の事情から困難である。

CZシリコン単結晶中の固溶酸素濃度を低下させればOSFの発生が抑制されることは多くの文献ですでに明らかにされている（例えば、岸野 正剛「超LSIプロセスデータハンドブック、第1章 第4節 熱処理誘起微小欠陥」（昭和57年4月15日発行）、（株）サイエンスフォーラム、p91）。また、CZシリコンウェハの高温熱処理でDZが形成されることにより該ウェハの酸化膜耐圧は改善されるが、該DZを研磨等の方法により除去すれば酸化膜耐圧は再び低下することが知られている（例えば、山部 紀久夫「薄いシリコン酸化膜（第22回 半導体専門講習会予行集 於 山形）」1984年8月、p81～92）。したがって、シリコンウェハの高温熱処理によって材料特性を改善する従来法は、前述したように、固溶酸素濃度の低いDZの生成を利用したものであると言うことができる。

従来、チョクラスキー法により製造されたシリコン単結晶ウェハ用の熱処理炉として種々のもの、例えば縦型炉あるいは横型炉と呼ばれる型式

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-93700

⑬ Int.Cl.<sup>1</sup>C 30 B 33/02  
29/06

識別記号

庁内整理番号

7158-4G  
7158-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)4月18日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑮ 発明の名称 シリコン単結晶の熱処理方法および装置ならびに製造装置

⑯ 特 願 平1-227534

⑰ 出 願 平1(1989)9月4日

⑱ 発 明 者 佐 近 正 山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会社光製鐵所内

⑲ 発 明 者 日 月 應 治 山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会社光製鐵所内

⑲ 発 明 者 篠 山 誠 二 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社第1技術研究所内

⑲ 発 明 者 高 尾 滋 良 山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会社光製鐵所内

⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉑ 代 理 人 弁理士 八 田 幹 雄 外1名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

シリコン単結晶の熱処理方法および  
装置ならびに製造装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) チョクラスキー法により育成されたシリコン単結晶を、真空または不活性ガス中にて1300℃以上1400℃以下の温度に10分間以上保持し、続いてその温度から1200℃までの間を1.7℃/分以下の冷却速度で降温することを特徴とするシリコン単結晶の熱処理方法。

(2) チョクラスキー法により製造されたシリコン単結晶を懸垂保持する機構と該単結晶の周囲に配置された加熱手段とを備え、かつ、該加熱手段および該単結晶のどちらか一方または両方を上下動させる機構と鉛直線を軸として該単結晶を回転させる機構とを備えたことを特徴とするシリコン単結晶の熱処理装置。

(3) 原料を加熱溶融する坩堝と、該坩堝内の融液からシリコン単結晶を引き上げる手段とを備え

たチョクラスキー法によるシリコン単結晶の製造装置において、該引き上げられた単結晶の周囲に配置された加熱手段を備えたことを特徴とするシリコン単結晶の製造装置。

3. 発明の詳細な説明  
考案の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、酸化膜耐圧特性に優れ、かつ酸化誘起積層欠陥(以下OSFという)の発生し難いシリコン単結晶を得るための熱処理方法および装置、並びにそのような単結晶の製造装置に関する。

## 〔従来の技術〕

従来、ICやLSIなどのデバイス製造用シリコン単結晶の育成に関して種々の方法が知られている。なかでも、石英坩堝中のシリコン融液に漬けた種結晶を引き上げることにより単結晶棒を育成させるチョクラスキー法は、①同法で製造されたシリコンウェハ(以下、CZウェハという)が繰り返し熱処理を受けても反り難い、②イントリンジック・ゲッターリング作用があるためにデバイス製造プロセスからの重合金属汚染に対して抵

抗力がある、などの理由により工業的に広く利用されている。CZウェハにおける上記2つの長所はいずれも結晶中に含まれる酸素に起因している。しかし、この酸素は一方で、熱処理誘起結晶欠陥の原因となる。結晶欠陥がデバイスの能動領域に現われるとデバイス特性が著しく劣化するため、その低減方法が模索されてきた。とりわけ、酸化プロセスで発生するOSFは、酸化熱処理がLSI製造プロセスでは必須であるため極めて重要な問題であり、デバイス用シリコン単結晶にはOSFの発生し難いという特性が必須となっている。また、近年、MOSデバイス集積度の増大にともないゲート酸化膜の信頼性向上が強く望まれるところとなり、酸化膜耐圧はその信頼性を決定する重要な材料特性の1つであるため、CZウェハには、優れた酸化膜耐圧特性も求められている。

チョクラスキー法により育成されたシリコン単結晶（以下、CZシリコン単結晶という）のOSF発生挙動が結晶成長条件に影響されることは広く知られており、従来は結晶引き速度を、1.

3mm/min程度以上にする事でOSFの発生し難いシリコン単結晶を製造している（例えば、星金治ら「NIKKEI MICRODEVICES 1986年7月号」、p87～108）。本発明者らの知見によれば、結晶引き上げ速度を大きくするほどOSFが発生し難くなる傾向にある。しかし、上述したような結晶引き上げ速度でCZシリコン単結晶を育成した場合、該単結晶の酸化膜耐圧特性は、後述する実施例に見られるように、満足すべきレベルにはならない。本発明者らの知見によれば、結晶引き上げ速度を大きくするほど酸化膜耐圧特性は低下する傾向にある。すなわち、このような相反する傾向が見られるゆえに、酸化膜耐圧特性に優れ、かつOSFの発生し難いシリコン単結晶を製造することは従来の製造技術では困難であった。

OSFの発生し難いシリコン単結晶を製造する方法としては、例えば特開昭55-127024号公報に示されているように微量の酸素を含むAr雰囲気中でシリコンウェハを熱処理する方法がある。酸化膜耐圧特性の優れたシリコン単結晶を製造する

方法としては、1000～1150℃の高温でシリコンウェハを犠牲酸化する方法が知られている（例えば、山部 紀久夫「薄いシリコン酸化膜（第22回 半導体専門講習会予行集 於 山形）」1984年8月、p81～92）。いずれもシリコンウェハの熱処理によって該ウェハの材料特性を改善する試みである。CZシリコンウェハを、例えば1150℃程度あるいはそれ以上の温度で熱処理すると、CZシリコン単結晶に特有な過飽和固溶酸素の外方向拡散により、該ウェハ表面にはデメーデッド・ゾーン（以下DZという）と呼ばれる、固溶酸素濃度の低い表面無欠陥層が生成する。後述するように、上記方法による材料特性の改善は該DZの形成に基づくものであるが、電子デバイスの製造プロセスは各メーカーにより異なるため、あらかじめDZを形成するこのような方法は時には利用し難いことがあり、全面的な肯定的評価を与えられてはいない。特に、CZシリコン単結晶製造業者にとっては、従来法を利用することは種々の事情から困難である。

CZシリコン単結晶中の固溶酸素濃度を低下させればOSFの発生が抑制されることは多くの文献ですでに明らかにされている（例えば、岸野 正剛「超LSIプロセスデータハンドブック、第1章 第4節 熱処理誘起微小欠陥」（昭和57年4月15日発行）、（株）サイエンスフォーラム、p91）。また、CZシリコンウェハの高温熱処理でDZが形成されることにより該ウェハの酸化膜耐圧は改善されるが、該DZを研磨等の方法により除去すれば酸化膜耐圧は再び低下することが知られている（例えば、山部 紀久夫「薄いシリコン酸化膜（第22回 半導体専門講習会予行集 於 山形）」1984年8月、p81～92）。したがって、シリコンウェハの高温熱処理によって材料特性を改善する従来法は、前述したように、固溶酸素濃度の低いDZの生成を利用したものであると言うことができる。

従来、チョクラスキー法により製造されたシリコン単結晶ウェハ用の熱処理炉として種々のもの、例えば縦型炉あるいは横型炉と呼ばれる型式

のものが知られている。しかしいずれもシリコン単結晶ウェハ用の熱処理炉であって、C Z シリコン単結晶用の高温熱処理炉としては利用し難い構造となっているため、熱処理中に転位が発生するなどの問題があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、上述した諸問題にかんがみ、D Z の形成によらず、また転位発生などの問題なく、酸膜耐圧特性に優れ、かつO S Fの発生し難い特性をC Z シリコン単結晶に与えるための熱処理方法および装置、ならびに上記特性を有するC Z シリコン単結晶を製造するための装置を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の熱処理方法は、C Z シリコン単結晶を真空または不活性ガス中にて1300℃以上1400℃以下の温度に10分間以上保持し、続いてその温度から1200℃までの間を1.7℃/分以下の冷却速度で降温することを特徴とするものである。

いた評価法について述べる。

第5図は、C Z シリコン単結晶の酸化膜耐圧を評価する際、該単結晶から得られたシリコンウェハ上に実装されたM O S ダイオードの断面であり、シリコンウェハ28の上にS i O<sub>2</sub> 層27が形成され、その上に上層がアルミニウム24、下層がドーパされた多結晶シリコン25からなる直径5mmの2層ゲート電極26が第6図のように多数個形成されている。

本発明により得られたシリコン単結晶の酸化膜耐圧特性の評価手段を第1表により説明する。本発明に係わる該単結晶をスライスし、ラッピング、ポリッシングなど、通常、シリコンウェハを工業的に製造するために必要な諸工程を経て製造されたウェハを洗浄し(1)、ゲート酸化を行なってS i O<sub>2</sub> 層を形成し(2)、多結晶シリコン膜を堆積させ(3)、この多結晶シリコンにイオン注入してドーパする(6)。酸化前洗浄(4)及び多結晶シリコンの酸化(5)はイオン注入(6)の前処理である。ついで、アニール前洗浄(7)

本発明の熱処理装置は、C Z シリコン単結晶を懸垂保持する機構と該単結晶の周囲に配置された加熱手段とを備え、かつ、該加熱機構および該単結晶のどちらか一方または両方を上下動させる機構と鉛直線を軸として該単結晶を回転させる機構とを備えたことを特徴とするものである。

本発明の熱処理方法および熱処理装置において、処理されるC Z シリコン単結晶は育成されたままの単結晶棒のほか、これを適宜長さに切断した単結晶塊でもよい。

さらに、本発明のシリコン単結晶の製造装置は、原料を加熱熔融する坩堝と、該坩堝内の融液からシリコン単結晶を引き上げる手段とを備えたチョクラスキー法によるシリコン単結晶の製造装置において、該引き上げられた単結晶の周囲に配置された加熱手段を備えたことを特徴とする。

〔作用〕

以下、図表を参照しながら、本発明の具体的構成と作用を説明するが、まず本発明の説明に先立ち、C Z シリコン単結晶の特性を調べるために用

を行ない、ドライブアニールして多結晶シリコン中のドーパントを固溶化し(8)、多結晶シリコン酸化膜をエッチング除去し(9)、アルミニウムを蒸着してアルミニウム層を形成する(10)。つぎに、直径5mmの2層ゲート電極を実装するために、リソグラフィー(11)によりポジレジスト膜をコートして、パターニングした後、アルミニウム層をエッチングし(12)、多結晶シリコン膜をエッチングして(13)、レジスト膜を除去する(14)。そして、水素アニールによりS i / S i O<sub>2</sub> 界面を安定化した後(15)、表面にレジスト膜を塗布してM O S ダイオードを保護し(16)、プラズマエッチングにより裏面単結晶シリコン膜を除去する(17)。表面に保護用のレジスト膜を再度塗布して(18)、裏面酸化膜をエッチングにより除去し(19)、p型の場合には金、n型の場合には金・アンチモン合金を蒸着して裏面電極を形成する(20)。最後に、保護用レジスト膜を除去した後(21)、電圧ランピング法により酸化膜耐圧特性を評価する(2

2)。電圧ランピング法とは、第5図において、基板シリコンから多数キャリアが注入される極性の直流電圧をアルミニウム層24と裏面電極との間に印加し、その電圧を時間に対してステップ状に増加させる方法である。なおこの評価法においては、該電圧ランピング法の1ステップあたりの電圧増加を電界換算で0.25 MV/cm、保持時間を200 ms/ステップとし、第5図におけるSiO<sub>2</sub>層27を通して流れる電流密度が1.0  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>となるときにSiO<sub>2</sub>層27にかかる平均電界が8.0 MV/cm以上を示すMOSダイオードの個数の割合（これをCモード合格率という）でシリコン単結晶の酸化膜耐圧特性を評価した。

次に、本発明により得られたシリコン単結晶のOSF発生特性の評価法を第2表により説明する。該単結晶をスライスし、ラッピング、ポリッシングなど、通常シリコンウェハを工業的に製造するために必要な諸工程を経て得られたウェハを洗浄し(1)、パイロジェニック法による1100℃、60分間のウェット酸化を行ない(2)、HF水

溶液中で表面酸化膜を除去した後(3)、90秒間のライト・エッチング（エッチング量 約1.5  $\mu$ m）でウェハ表面に発生したエッチビット数を顕微鏡により測定し(4)、十字形に配置された隣合せの5視野（直径0.174 cm $\times$ 5）の面積から該測定部位におけるOSF密度を求める。このOSF密度の測定をウェハ全面にわたって行い、その最大値でシリコン単結晶のOSF発生特性を評価した。なおこの評価法においては、面方位が(111)のウェハでOSF密度の最大値が20個/cm<sup>2</sup>以下、(100)ウェハで50個/cm<sup>2</sup>以下であればOSFが発生しないと判定した。

本発明の熱処理方法における限定理由について後述する実験結果に基づき説明する。まず熱処理を施さなかった場合、第3表に示すように、引き上げ速度を上げたNo.4ではOSFは発生しないが、Cモード合格率が低く酸化膜耐圧特性は改善されない。一方、引き上げ速度の小さいNo.5では、酸化膜耐圧特性は若干改善されるが、OSFが発生する。次に熱処理温度が1300℃未満で

あったり、あるいは1300℃以上でも保持時間が10分未満であったりすると、第3表および第4表に示すように、酸化膜耐圧特性あるいはOSF発生特性が改善されない。また、1300℃以上の温度から1200℃までの冷却速度が1.7℃/分を超えても酸化膜耐圧特性あるいはOSF発生特性が改善されない。それゆえ、本発明においてはCZシリコン単結晶の熱処理温度の下限を1300℃、保持時間の下限を10分、1300℃以上から1200℃までの冷却速度の上限を1.7℃/分としたものである。該熱処理温度の真の上限はシリコンの融点であるが、1400℃を超えると温度制御が難しくなり、時として、転位が発生したり、シリコン単結晶の表面が著しく損傷したりすることがある。それゆえ、本発明においては熱処理温度の上限を1400℃とした。なお、本発明の熱処理方法において、シリコン単結晶の熱処理温度が1340～1360℃、保持時間が20～40分であり、前記熱処理温度から1200℃までの冷却速度が0.5～1.5℃/分であ

ることが、より望ましい条件範囲として挙げることができる。

本発明の方法においては、1200℃よりも低い温度における冷却速度については特に規定しないが、結晶品質を安定化するためには1.7℃/分またはそれ以下であることが好ましい。

本発明の熱処理法を施したCZシリコン単結晶についてのOSF発生特性および酸化膜耐圧の評価にあたっては、該単結晶からスライスされたのち所定の工程をへて製造したシリコンウェハを、高温前熱処理することなしに試験した。したがって、該CZシリコンウェハにDZが形成されていないことは明白であり、本発明の方法は前記従来法とは材料特性改善の原理が根本的に異なる。また、本発明の方法を開発するにあたって本発明者らが新たに得た知見として、高温熱処理後の冷却速度がCZシリコン単結晶のOSF特性と酸化膜耐圧とを支配するという事実がある。本発明のように、CZシリコン単結晶の材料特性をDZの形成によらずに改善するには、単に高温に保持する

だけでは不充分であり、実施例に示したように冷却速度をも制御しなければならないのである。これに対して上述の従来法はウェハの熱処理であるため、本発明の範囲で規定した冷却速度の範囲を越えて該ウェハが急冷されることは明らかである。以上既述したように、本発明の方法は従来の方法とは異なる。

本発明の熱処理装置を第1図の例により説明する。第1図は本発明の熱処理装置の一実施態様の構造を示す断面図である。第1図に示す熱処理装置においては、チャンバー13中に懸垂された単結晶16が加熱手段としての高周波コイル18により加熱される。高周波コイル18は上下5つのゾーンに分割され、上下動が可能であり、対応する単結晶16の各部位に望みの熱履歴を与えることができる。本発明の熱処理装置において、加熱手段はこの実施態様におけるように、上下2ゾーンまたはそれ以上の多ゾーンに分割されているのが好ましいが、単ゾーン式でもよい。単結晶16を懸垂する機構は、チャック15、ワイヤー14

およびワイヤー巻取り機8からなり、ワイヤー巻取り機8は鉛直線を軸として回転できる。したがって、単結晶16を回転させたり、上下に移動させることができる。このような熱処理装置は、例えば第3図に示すように、CZシリコン単結晶引き上げ装置の上部に設置し、引き上げられた単結晶16を熱処理してもよく、また、独立した熱処理装置としてもよい。第3図において、単結晶16の加熱は抵抗発熱体18'により行なわれるが、第1図のように高周波加熱方式を利用してもよい。また、第3図において20は、引き上げ部と熱処理部を仕切る仕切り部である。

本発明の熱処理装置を使用して、前記のごとく、CZシリコン単結晶を1300℃以上1400℃以下の温度に10分間保持し、続いてその温度から1200℃までの間を1.7℃/分以下の冷却速度で降温することにより酸化膜耐圧特性に優れ、かつOSFの発生し難いシリコン単結晶が得られる。

本発明の製造装置を第2図の例により説明する。

第2図は本発明の製造装置の一実施態様の構成を示す断面図である。第2図に示す製造装置においては、坩堝6に満たされた融液7より、ワイヤーにより懸垂されたチャック1に吊り下げられた種結晶12から育成されるCZシリコン単結晶2が引き上げられる。単結晶2の上方には該単結晶を取りまくように加熱手段3が取り付けられている。加熱手段3は冷却速度が制御しやすいように上下2ゾーンまたはそれ以上の多ゾーンに分割されているのが好ましいが、単ゾーン式でもよい。また、加熱手段3は抵抗発熱体であっても、高周波加熱コイルであってもよい。加熱手段3は必しも円筒形である必要はなく、例えば第4図に示したように、円錐台と円筒とを組み合わせたような構造でもかまわない。第4図のような形状の加熱手段は1300℃以下の冷却速度を制御しやすいという特徴を有する。加熱手段3の周囲にはガス流れ制御板4が設置されており、ガス導入口11から供給されたガスはガス流れ制御板4の外側を通り、一部は加熱手段3の付近を、一部は融液7の付近

を経山して外部に排気される。ガス流れ制御板4は熱遮蔽の役割も兼ね、固液界面からガス流れ制御板の下端までの間の単結晶棒2の部位の冷却が効率的に行なわれるように設計されている。ガス流れ制御板4には覗き窓が取り付けられており、チャンバー5の上部から凝固界面の様子が観察可能である。

本発明の製造装置を使用して、融液からCZシリコン単結晶を育成しつつ、該シリコン単結晶を、前記したように、1300℃以上1400℃以下の温度に10分間以上保持し、続いてその温度から1200℃の間を1.7℃/分以下の冷却速度で降温することにより酸化膜耐圧特性に優れかつOSFの発生し難いシリコン単結晶が容易に得られる。

#### 【実施例】

次に本発明の実施例を説明する。

#### 実施例1

第7図に示した装置を使用して、結晶引き上げ前の原料融液7の量を35～65kg、チャンバー



5の内圧を7~50mb、不活性ガスとしてのアルゴン吹き込み流量を $5 \sim 10 \times 10^{-2} \text{ N m}^3 / \text{min}$ として、CZシリコン単結晶2を約1.3mm/minの成長速度で引き上げた後、第1図に示した熱処理装置を使用しての熱処理方法を実施した。CZシリコン単結晶16を真空または不活性ガスとしてのAr雰囲気下で1300℃以上1400℃以下の温度に10分間以上保持し、続いてその温度から1200℃までの間を1.7℃/分以下の冷却速度で降温した。本発明の方法との比較のために、上記範囲外の条件で熱処理した単結晶も製造した。また、第3図に示した熱処理装置を使用して、本発明の熱処理方法を実施した。結晶引き上げ前の原料融液7の量を35~65kg、チャンパー5の内圧を7~50mb・不活性ガスとしてのアルゴン吹き込み流量を $5 \sim 10 \times 10^{-2} \text{ N m}^3 / \text{min}$ として、CZシリコン単結晶16を約0.9mm/minの成長速度で引き上げた後、仕切り部20を開いて単結晶16を熱処理チャンパー23内に収容し、仕切り部20を再び閉じて、上述し

ガスとしてのアルゴン吹き込み流量を $5 \sim 10 \times 10^{-2} \text{ N m}^3 / \text{min}$ として、単結晶2を引き上げながら、シリコン単結晶2を1300℃以上1400℃以下の温度に10分間以上保持し、続いてその温度から1200℃までの間を1.7℃/分以下の冷却速度で降温した。本発明の方法との比較のために、上記範囲外の熱履歴を受けた単結晶棒も製造した。これらの単結晶棒からウェハを切り出し、酸索ドナー処理、ラッピング、ポリッシングなど、通常、シリコンウェハを工業的に製造するために必要な工程を経て、片面が鏡面のCZウェハを作製した。

これらCZウェハのOSF発生特性は、第2表の工程によりウェハ毎のOSF密度の最大値を求め、評価した。また、酸化膜耐圧特性は、前述のように第1表の工程によりCモード合格率を求め、評価した。熱処理条件および材料特性評価結果を第4表に示す。本発明の製造装置を用いて、CZシリコン単結晶を育成しつつ熱処理条件を本発明の範囲にすることにより、酸化膜耐圧特性に優れ、

た本発明の条件で単結晶16を熱処理した。これらの単結晶からウェハを切り出し、酸索ドナー処理、ラッピング、ポリッシングなど、通常、シリコンウェハを工業的に製造するために必要な工程を経て、片面が鏡面のCZウェハを作製した。

CZウェハのOSF発生特性は、第2表の工程によりウェハ毎のOSF密度の最大値を求め、評価した。また、酸化膜耐圧特性は、前述のように第1表の工程によりCモード合格率を求め、評価した。熱処理条件および材料特性評価結果を第3表に示す。本発明の熱処理装置を用いて、CZシリコン単結晶の熱処理条件を本発明の範囲にすることにより、酸化膜耐圧特性に優れ、OSFの発生し難い理想的なデバイス用シリコン単結晶が得られた。

#### 実施例2

第2図に示した製造装置を使用してシリコン単結晶を製造しつつ、本発明の熱処理方法を実施した。結晶引き上げ前の原料融液7の量を35~65kg、チャンパー5の内圧を7~50mb・不活性

OSFの発生し難い理想的なデバイス用シリコン単結晶が得られた。

第 1 表

No.	工 程	条 件
1	ウェハ洗浄	1. 5wt% HF 中 60 秒浸漬、乾燥炉中でリンス
2	ゲート酸化	1000℃電流炉中で高温酸化、酸化時間約250A(約5、10分間)
3	多結晶Si膜堆積	電流炉中640℃、 $\text{SiF}_4$ - $\text{H}_2$ 系、 $\text{SiF}_4/\text{H}_2$ 5000A
4	酸化前洗浄	97% $\text{H}_2\text{SO}_4$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$ =3:1(Vol.) 中100℃で5min浸漬、乾燥炉中でリンス、さらに、1. 5wt% HF 中 60 秒浸漬、乾燥炉中でリンス
5	多結晶Siの酸化	900℃電流炉中で高温酸化、酸化時間約300A(約5、10分間)
6	イオン注入	n型:B注入、 $\text{F}$ - $\text{H}_2$ 5 $\times 10^{15}$ $\text{cm}^{-2}$ 、加速電圧 30~35keV p型:P注入、 $\text{F}$ - $\text{H}_2$ 10 $\times 10^{15}$ $\text{cm}^{-2}$ 、加速電圧 80keV
7	アニール前洗浄	97% $\text{H}_2\text{SO}_4$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$ =3:1(Vol.) 中100℃で5min浸漬、乾燥炉中でリンス、さらに、1. 5wt% HF 中 60 秒浸漬、乾燥炉中でリンス
8	ドライバアニール	900℃電流中30min
9	多結晶Si膜エッチング	40% $\text{NH}_4\text{F}$ :50% $\text{HF}$ =10:1(Vol.) 中
10	A1蒸着	抵抗加熱蒸着、厚さ2000~5000Å
11	リソグラフィ	レジスト、厚さ1 $\mu\text{m}$
12	A1エッチング	85% $\text{H}_3\text{PO}_4$ :70% $\text{HNO}_3$ =19:1(Vol.) 中
13	多結晶Si膜エッチング	反応性プラズマエッチング、 $\text{CF}_4$
14	レジスト除去	C洗浄(J100中100℃10min×2回、トリクレン中86℃5min×2回、トリクレン中86℃10min×1回、蒸気脱着)
15	水素アニール	$\text{H}_2$ (2 $\times 10^3$ cc/min)+ $\text{N}_2$ (10 $\times 10^3$ cc/min) 中 400℃30min
16	レジスト塗布	レジスト厚さ2 $\mu\text{m}$
17	多結晶Si膜エッチング	反応性プラズマエッチング、 $\text{CF}_4$
18	レジスト塗布	レジスト厚さ2 $\mu\text{m}$
19	多結晶Si膜エッチング	40% $\text{NH}_4\text{F}$ :50% $\text{HF}$ =10:1(Vol.) 中
20	表面電極蒸着	電子線加熱、厚さ、約2000Å、n型:Au、p型:AuSn
21	レジスト除去	C洗浄(J100中100℃10min×2回、トリクレン中86℃5min×2回、トリクレン中86℃10min×1回、蒸気脱着)
22	酸化膜耐圧特性評価	電圧ランピング法

第 2 表

No.	工 程	条 件
1	ウェハ洗浄	①29% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$ : $\text{H}_2\text{O}$ =1:1:5(Vol.)、80℃、10min 後 水洗5min×2回 ②15% $\text{HF}$ : $\text{H}_2\text{O}$ =1:10(Vol.)水洗5min×2回 ③36% $\text{HCl}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$ : $\text{H}_2\text{O}$ =1:1:5(Vol.)80℃、10min×2回 ④15% $\text{HF}$ : $\text{H}_2\text{O}$ =1:10(Vol.)、室温、1min後、水洗5min×2回
2	高温酸化	パイロジェニック法(1100℃、60min)
3	酸化膜除去	10wt% $\text{HF}$ 中(ウェハの疎水性確認)
4	ライトエッチ	90 sec (エッチ 1.5 $\mu\text{m}$ )
5	OSF 密度測定	光学顕微鏡観察

第 3 表

試料 No.	熱処理温度 (℃)	保持時間 (min)	冷却速度 (℃/min)	固溶酸素濃度 (10 $^{17}$ /cc)	面方位	Cモード合 格率 (%)	OSF 発生 の有無	分 類	装 置	備考、カッコ内はアニール 用結晶引上速度 mm/min
1	1350	60	1.4	9.9	(100)	60.0	なし	H	図3	(0.9)
2	1390	10	5.0	9.8	(100)	5.5	なし	R	図1	(1.3)
3	1250	5	3.5	9.9	(100)	10.0	なし	R	図3	(0.9)
4	-	-	-	9.9	(100)	6.7	なし	R	図3	熱処理せず(1.3)
5	-	-	-	9.8	(100)	12.2	あり	R	図3	熱処理せず(0.9)
6	1310	100	1.5	9.8	(100)	58.9	なし	H	図3	(0.9)
7	1350	30	1.6	9.9	(111)	41.1	なし	H	図1	(1.3)
8	1210	15	4.1	9.9	(100)	6.7	なし	R	図1	(1.3)
9	1350	20	1.0	10.1	(100)	85.3	なし	H	図3	

H: 本発明, R: 比較例

第 4 表

試料 No.	熱処理 温度 (°C)	保持時間 (min)	冷却速度 (°C/min)	結晶引き 速度 (mm/min)	結晶成長 速度 (10 <sup>17</sup> /cc)	面方位	C-モード 合格率 (%)	OSF 発生 の有無	分 類
01	1350	12	1.6	1.3	9.8	(100)	42.2	なし	H
02	1320	50	1.5	1.1	9.7	(111)	46.7	なし	H
03	1390	11	1.7	1.4	9.5	(100)K	34.4	なし	H
04	1310	80	1.4	0.8	9.9	(100)	60.0	なし	H
05	1360	20	1.7	1.3	9.8	(111)	36.7	なし	H
06	1350	30	1.7	1.3	9.8	(100)	26.7	なし	H
07	1330	10	1.7	1.3	9.8	(100)	25.6	なし	H
08	1280	11	5.0	1.4	9.8	(100)	6.7	なし	R
09	1300	5	3.5	0.9	9.9	(100)	11.1	あり	R

H: 本発明, R: 比較例, K: 傾角4度

## [発明の効果]

以上詳述したように、本発明のCZシリコン単結晶熱処理方法によれば酸化膜耐圧特性に優れ、かつ酸化誘起積層欠陥の発生し難い高品質CZシリコン単結晶が得られる。また、本発明の熱処理装置を用いればCZシリコン単結晶に本発明の方法で規定した熱履歴を付与することが容易にでき、従来法で製造されたCZシリコン単結晶の酸化膜特性あるいはOSF発生特性のどちらか一方、またはその両方を改善することができる。さらに、本発明のCZシリコン単結晶製造装置によれば本発明の方法で規定した熱履歴を付与しながらCZシリコン単結晶を引き上げることができ、従来法では困難であった酸化膜耐圧特性に優れ、かつ酸化誘起積層欠陥の発生し難い高品質シリコン単結晶が容易に得られる。高品質のCZシリコン単結晶が容易に得られる本発明にかかわる方法および装置は、ICやLSIなど、電子デバイス産業の発展に資する。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図および第3図はそれぞれ本発明の熱処理装置の一実施態様の構造を示す断面図、第2図および第4図はそれぞれ本発明のシリコン単結晶製造装置の一実施例の構造を示す断面図、第5図はシリコン単結晶の酸化膜耐圧特性を評価するためにシリコンウェハ上に実装したMOSダイオードの一部断面図、第6図はMOSダイオードを実装した該ウェハの平面図、第7図は従来のチョクラスキー法単結晶引き上げ装置の構造を示す断面図である。

- 1…チャック、2…CZシリコン単結晶棒、  
 3…加熱手段、4…ガス流れ制御板、  
 5…チャンバー、6…増埧、7…融液、  
 8…ワイヤー取巻き機、9…断熱材、  
 10…ヒーター、11…ガス導入口、  
 12…種結晶、13…石英ガラス製チャンバー、  
 14…ワイヤー、15…チャック、  
 16…CZシリコン単結晶、17…ガス導入口、  
 18…高周波コイル、18'…抵抗発熱体、  
 19…断熱材、20…仕切り部、

- 21…パイロメーター、  
 22…覗き窓、23…チャンバー、  
 24…アルミニウム層、  
 25…ドーブされた多結晶シリコン層、  
 26…2層ゲート電極、  
 27…SiO<sub>2</sub>膜(ゲート酸化膜)、  
 28…シリコンウェハ、  
 29…MOSダイオード(電極直径5mm)、  
 30…MOSダイオード(電極直径1、2、3、  
 4、6mm)、  
 31…基板シリコン、  
 32…ガス出口。

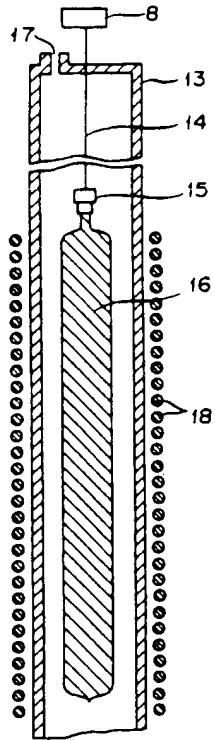
特許出願人

新日本製鐵株式会社

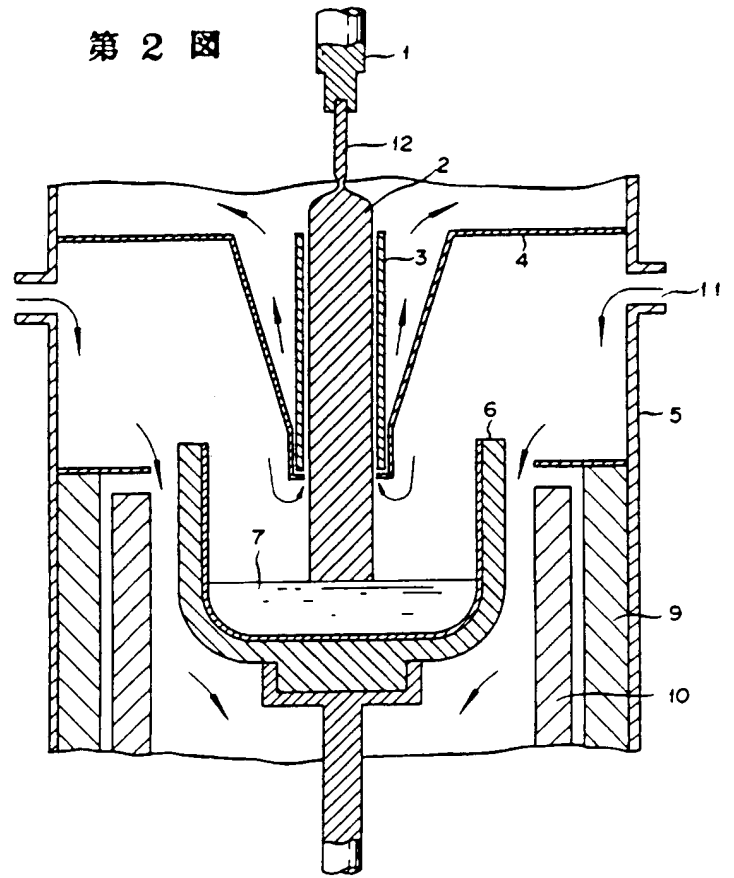
代理人 弁理士 八 田 幹 雄

(ほか1名)

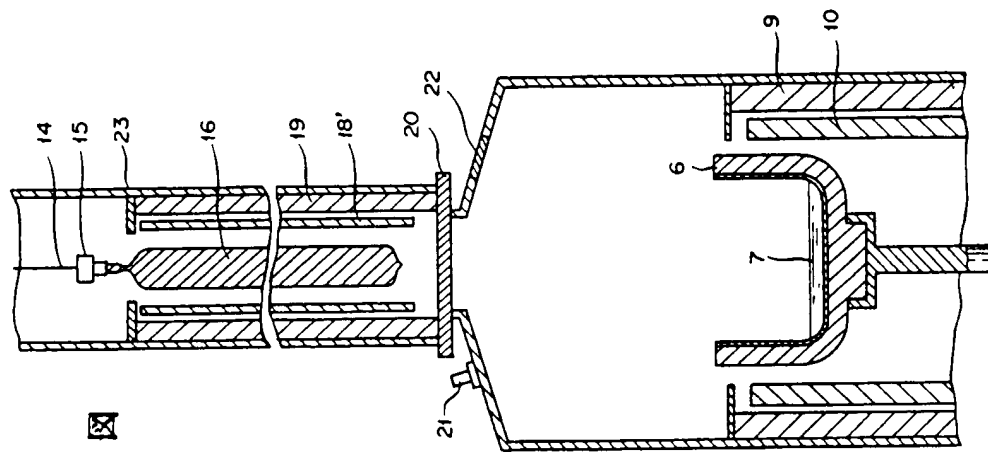
第 1 図



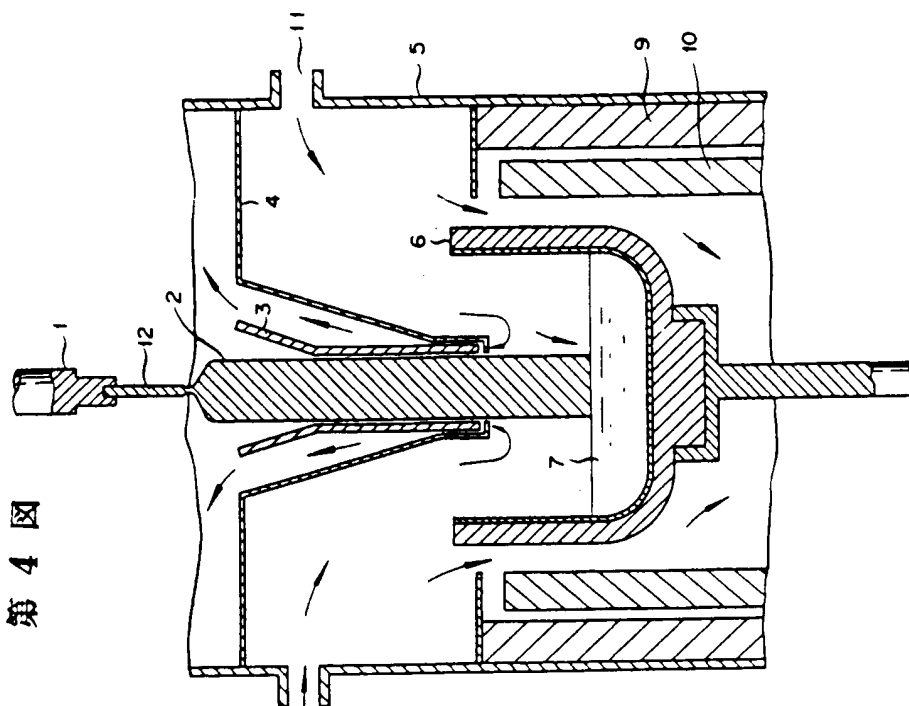
第 2 図



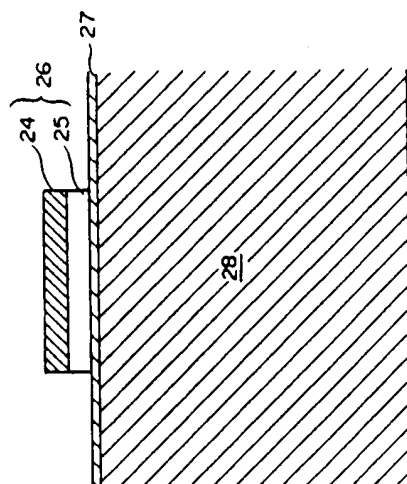
第 3 図



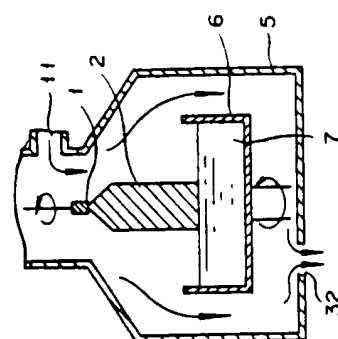
第 4 図



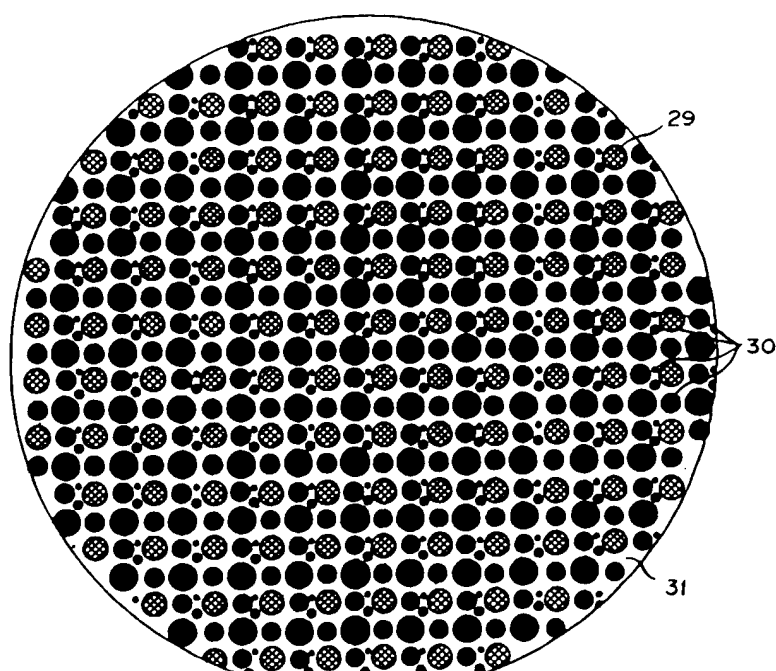
第 5 図



第 7 図



第 6 図



第 1 頁の続き

⑦発 明 者

山 内

剛

山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式會社光製鐵  
所内